

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-043190

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl. H01G 9/058
C01B 31/08

(21)Application number : 2000-219612 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.2000 (72)Inventor : IWASAKI HIDEJI
SUGO NOZOMI
UEHARA YOSHITAKA

(54) ACTIVATED CARBON FOR POLARIZABLE ELECTRODE, AND POLARIZABLE ELECTRODE FOR ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide active carbon which has a small self-discharging property and is suitable for a polarizable electrode of an electrical double-layer capacitor.

SOLUTION: Activated carbon having a nickel content of 1,000 ppm or less is prepared. This activated carbon is molded into a polarizable electrode and then is assembled into an electrical double-layer capacitor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-43190

(P2002-43190A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

H 0 1 G 9/058

C 0 1 B 31/08

Z 4 G 0 4 6

C 0 1 B 31/08

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-219612(P2000-219612)

(22) 出願日 平成12年7月19日 (2000.7.19)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 岩崎 秀治

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 須郷 望

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 上原 剛毅

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内

Fターム (参考) 4G046 HA07 HB00 HB07 HC03 HC08
HC12

(54) 【発明の名称】 分極性電極用活性炭及びそれを用いた電気二重層キャパシタ分極性電極

(57) 【要約】

【課題】 自己放電性が小さく、電気二重層キャパシタ用の分極性電極として好適な活性炭を提供すること。

【解決手段】 ニッケル含有率が1000ppm以下の活性炭を得、該活性炭を成形して分極性電極とし、電気二重層キャパシタに組み込むことによって上記課題を達成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル含有率が1000ppm以下である分極性電極用活性炭。

【請求項2】 該活性炭を用いた電気二重層キャパシタ分極性電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分極性電極用活性炭及びそれを用いた電気二重層キャパシタ分極性電極に関する。さらに詳しくは、ニッケル含有率が1000ppm以下である分極性電極用活性炭及びそれを用いた電気二重層キャパシタ分極性電極に関する。本発明による活性炭は、自己放電性が小さいので、成形して分極性電極とし、電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタとして好ましく使用される。

【0002】

【従来の技術】活性炭は、食品工業、化学工業、医薬工業、その他各種工業にわたって広く使用されている。これらは主として活性炭の吸着性能を利用するものであるが、近年、バックアップ電源、補助電源などとして、重金属を使用せず、サイクル特性の高い電気二重層キャパシタが注目を集めており、活性炭の電極用途としての性能・環境適応性に注目が集まっている。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展とともに需要が急成長している。

【0003】電気二重層キャパシタは、一般的に、一次、二次電池と比較して瞬間充放電特性及び繰り返し充放電特性に優れ、充放電時に過電圧がないために簡単な電気回路が適用できるなどの特徴を有している。さらに、残存容量が容易に確認でき、使用温度範囲が広いなどの利点もある。このような特性を有する電気二重層キャパシタは、マイコンやICチップのメモリ、タイマー部分及びその他の制御機器バックアップ電源、停電時の電源などとして実用化されている。

【0004】特に、バックアップ用途として、自己放電性の良好な分極性電極材料として活性炭が優れているが、静電容量を増加させるためには、大きな比表面積を有すること、高比重が大きいこと、電気化学的に不活性であること、抵抗が小さいことなどが重要であり、このような活性炭としては、木粉などの植物性材料を炭化賦活して得た粉末活性炭などが挙げられることが西野ら「大容量キャパシタ技術と材料」（1998年10月26日第1刷発行）シーエムシーp. 68に記載されている。

【0005】また、特開平10-199767号公報には、石油コークス又は石油ピッチコークスからなる素材を不活性ガス雰囲気下で炭化処理した後、アルカリ金属水酸化物で賦活処理することによって静電容量の大きな電気二重層キャパシタ分極性電極とする方法が開示され

ている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、電気二重層キャパシタの電極に用いる活性炭の静電容量は、比表面積に比例するといわれており、従来、かかる点に力点が置かれた開発がなされてきた。しかしながら、近年の研究では、比表面積以外にも静電容量に影響する要因として、例えば自己放電特性などがあることが、「電気化学」vol. 59, No. 7 (1991)に指摘されている。このように、静電容量を増加させることと同時に、自己放電特性を検討することが重要であるが、かかる観点から検討された例は極めて少ない。したがって、本発明の目的は、大きな静電容量を有し、自己放電特性にも優れる分極性電極用活性炭及び電気二重層キャパシタ分極性電極を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に適う活性炭を得るため鋭意検討を重ねた結果、活性炭のニッケル(Ni)の含有率を特定の範囲に維持することによって上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ニッケル含有率が1000ppm以下である分極性電極用活性炭である。本発明のもう一つの発明は、このような活性炭を用いた電気二重層キャパシタ分極性電極である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、例えば、石油ピッチ、石炭ピッチ、石油コークス、フェノール系樹脂、ポリビニルアルコール及びその変性樹脂、椰子殻などをあげることができる。炭素質材料の形状は限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状など種々の形状のものを使用することができる。

【0009】これらの炭素質材料を賦活して活性化することにより活性炭を得ることができるが、石油ピッチ、石炭ピッチ、石油コークスなど融解しやすく、そのままでは賦活が難しい炭素質材料は、酸素又はオゾンを含む気体の存在下に、100℃～400℃の温度で加熱することによって不融解し、しかる後に賦活処理するのが好ましい。工程の簡略化の観点からは、酸素を含むガスを導入しながら、必要に応じて重合促進剤などを添加し、加熱処理するのが望ましい。なお、賦活処理する前に、不活性ガスの存在下に、700℃～900℃で加熱し、炭化処理をしてもよい。

【0010】賦活方法としては従来公知の、塩化亜鉛、磷酸、硫酸、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウムなどの酸化性をもつ薬剤による薬剤賦活法、又は、水蒸気、空気、LPGなどの燃焼ガス、炭

酸ガスなどのガス賦活法が採用される。賦活方法として、ガス賦活法を採用する場合、500℃～1000℃の範囲で1時間～10時間程度加熱すればよく、また、薬剤賦活法を採用する場合は、400℃～900℃、好ましくは400℃～800℃の範囲で1時間～6時間程度加熱すればよい。

【0011】大きな静電容量を示す活性炭を得るためには、薬剤賦活法を採用するのが好ましい。薬剤としては、上述した薬剤が使用されるが、より具体的に述べると、塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの金属塩化物、燐酸、硫酸、硝酸などの鉱酸類、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、燐酸二水素カリウム、燐酸二水素ナトリウム、燐酸二水素アンモニウム、燐酸水素カリウム、燐酸水素ナトリウム、燐酸水素アンモニウムなどの鉱酸水素塩、燐酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、硫化カリウム、チオシアン酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどをあげることができる。

【0012】これらの薬剤は、固体の状態で加えてもよく、水溶液の状態で加えてもよい。また、これらの薬剤は、単独で使用しても、混合して使用してもよい。水溶液で使用する場合、十分に水分を除去する時間を与えることによって、固体の状態で使用する場合と同じ効果を与えることができる。薬剤は、炭素質材料に対して、0.001～100重量倍で使用するのが好ましく、賦活効果、賦活促進、経済性の点からは、0.01～10重量倍で使用するのが望ましい。

【0013】賦活処理を行うための反応器としては、例えば、ロータリーキルン型、タンブラー型などの反応器を例示することができるが、これに限定されるものではない。反応方式としては、バッチ方式、連続方式いずれでも実施可能である。反応器の材質としては、ステンレス、インコネル、ハステロイなどのニッケル主体の合金、ニッケル、銀、白金を主成分とする耐食性の素材を使用するのが好ましい。通常は、ステンレス、インコネル、ハステロイなどのニッケル主体の合金やニッケルを素材とする反応器が使用される。

【0014】賦活処理を行った後、室温まで冷却する。その過程で炭酸ガスなどの不活性ガスを積極的に導入するのが望ましく、さらに必要に応じて、水、酸、アルカリなどによる洗浄を行う。酸洗浄には、硫酸、燐酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類、蟻酸、酢酸、安息香酸などの有機酸を使用することができる。洗浄効率、残存性の点で塩酸が好ましい。また、アルカリ洗浄には、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリを使用することができる。酸又はアルカリの濃度は、0.01～20規定であり、実用的に

は、0.1～20規定である。

【0015】洗浄方法としては、酸、アルカリを添加して攪拌すればよいが、超音波洗浄機を使用すると効果的である。洗浄時間は、1時間～24時間程度であり、通常は、3時間～20時間で実施される。洗浄に使用する容器としては、酸洗浄の場合には、ガラスライニング、テフロン（登録商標）などの樹脂でコーティングをした容器を使用するのが好ましく、アルカリ洗浄の場合には、賦活処理に使用した反応器を使用することができる。これらの酸、アルカリによる洗浄を行った後、十分に水洗する。

【0016】本発明においては、反応器の材質及び／又は薬剤に由来する金属を積極的に除去し、ニッケルの含有率を1000ppm以下とする必要がある。ニッケルの含有率が1000ppmを越えると自己放電特性が著しく低下する。また、ニッケルの含有率をあまり少なくしてもそれほど自己放電特性の向上効果はみられない。得られた活性炭は分極性電極に成形され、電気二重層キャパシタに組み込まれるが、成形時に導電性カーボン、金属微粒子などの導電性物質を添加すると、電極の抵抗を低下させることができ、好ましい。電気二重層キャパシタの概略を図1に示す。1及び2は集電部材、3及び4は分極性電極シート、5はセパレータ、6は容器の蓋である。以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0017】

【実施例】実施例1

石炭ピッチから得られたメソフェーズカーボンを不融化した炭素質材料粉体（アドケムコ社製MPM-BL）6gと95%水酸化カリウム12gを内径50mmのハステロイ製筒型反応器に投入し、窒素300ミリリットル（mL）／分の気流下で、200℃から700℃まで3時間30分かけて昇温した。その温度を1時間保持し、賦活処理を行った。賦活処理後、炭酸ガスを導入しながら室温まで冷却した。

【0018】次いで、反応器に純水をゆっくりと導入し、残存する金属カリウムを完全に水酸化物とした。得られた液状物を加圧濾過器で濾過し、純水3Lにて水洗し、さらに0.1Nの塩酸水溶液2Lを加えて1時間攪拌した。加圧濾過器にて水洗、濾過を3回繰り返し、残存金属分を除去した。100℃の熱風乾燥機で12時間乾燥を行った後、80℃、0.1 Torrにて真空乾燥を行い、活性炭を得た。この活性炭に含有されるニッケル分は200ppmであった。

【0019】この活性炭に、重量比で10%のテトラフロロエチレン（三井・デュポンケミカルズ製テフロン6J）、重量比で9%の導電性フィラー（電気化学工業製デンカブラック）を加え、混練し、シート化し、直径11mmの円形に打ち抜き、電極とした。

【0020】電解液として、テトラエチルアンモニウム

テトラフロロボレートのプロピレンカーボネート溶液を使用し、セバレータにガラスフィルターを使用して電気二重層キャパシタを作製した。HIOKI EDLC評価システムを使用し、充電電圧2.5mV、充電電流4mAで充電後、1mAになるまで2.5Vの低電圧で補充電し、2mAで放電を行い、静電容量を求めたところ、電極あたりの静電容量は30F/ccであった。自己放電特性として、補充電後24時間解放放置し、2mAで放電して静電容量を求めたところ、29.2F/ccであり、保持率は97.3%であった。結果を表1に示す。

*【0021】実施例2

ステンレス製(SUS304)の反応器を使用した以外は実施例と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0022】実施例3

ニッケル製の反応器を使用した以外は実施例と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0023】比較例1

塩酸による洗浄回数を1回とした以外は実施例3と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0024】

*【表1】

実施例、 比較例	Ni含有率 (ppm)	静電容量 (F/cc)	自己放電特性 (F/cc)	保持率 (%)
実施例1	200	30.0	29.2	97.3
実施例2	120	29.4	28.7	97.6
実施例3	800	31.5	29.6	93.6
比較例1	2700	27.7	22.9	82.6

【0025】

【発明の効果】本発明により、ニッケルの含有率の低い活性炭を提供することができる。かかる活性炭は、自己放電性が小さいので、成形して分極性電極とし、電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタとして好ましく使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の活性炭をキャパシタの分極性電極に適

※用した一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 集電部材
- 2 集電部材
- 3 分極性電極
- 4 分極性電極
- 5 セバレーター
- 6 蓋

【図1】

